

2/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002253464

WPI Acc No: 79-52664B/197929

**Silicic acid hetero-polycondensate prodn. - from silicic acid deriv.,
silane and water, useful as membranes and adsorbents**

Patent Assignee: FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU)

Inventor: SCHMIDT H; SCHOLZE H

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 2758415	A	19790712					197929 B
GB 2015549	A	19790912					197937
FR 2413416	A	19790831					197941
US 4238590	A	19801208					198101
GB 2015549	B	19830202					198305
DE 2758415	C	19900816					199033

Priority Applications (No Type Date): DE 2758415 A 19771228; DE 2925969 A 19790627

Abstract (Basic): DE 2758415 A

Prepn. of silicic acid heteropolycondensates (I) comprises condensing ≥ 1 silicic acid deriv. SiR_4 (II) ($\text{R}=\text{H}$, halo, alkoxy or NR'_2 ; but not all H. $\text{R}'=\text{H}$ and/or lower alkyl) and ≥ 1 silane $\text{SiR}_n\text{R}''^{4-n}$ (II) ($\text{R}''=\text{alk(en)yl}$, aryl or aralkyl $n=1-3$) in presence of water (at least sufficient for hydrolysis) and opt. in presence of condensation catalysts and/or solvent.

(I) comprises, expressed as oxides, 35-90 (60-70)wt. % (I) and 10-50 (30-35) wt. % (II).

Opt. ≥ 1 silane $\text{SiR}_n(\text{R}'''\text{Y})_{4-n}$ (IV) ($\text{R}'''=\text{alkylene}$, (alkyl) phenylene or alkylphenylene; $\text{Y}=\text{halo}$, opt. substd. amino or anilino, aldehyde, keto, COOH , OH , SH , CN , hydroxyphenyl, diazo, carboxylate ester, SO_3H or PO_3H_2) and/or an oxide difficultly soluble in the reaction medium (or its precursor) of Gps. Ia-Va, IVb or Vb are included As oxides (IV) is 0-15 (0-8) wt. % and the oxide 0-40 (0-10) wt. %.

(I) are useful as membranes (e.g. ultrafiltration of ion-exchange) and adsorbants (e.g. for removing pollutants from water). They are stable to temp. pressure and solvents and adsorbed materials are easily removed by treating with water, steam or dilute acid.

Title Terms: SILICIC; ACID; HETERO; POLYCONDENSATION; PRODUCE; SILICIC; ACID; DERIVATIVE; SILANE; WATER; USEFUL; MEMBRANE; ADSORB

Derwent Class: D15; J01

International Patent Class (Additional): B01D-013/00; B01D-015/00;

B01D-031/00; B01D-059/12; B01D-071/70; C08G-077/22

File Segment: CPI

77 10686

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2758415 C2

⑤1 Int. Cl. 5:
C08 G 77/02
C 08 G 77/22
B 01 D 71/70

⑳ Aktenzeichen: P 27 58 415.2-44
㉒ Anmeldetag: 28. 12. 77
㉔ Offenlegungstag: 12. 7. 79
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 8. 90

DE 2758415 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

㉘ Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

㉙ Erfinder:

Schmidt, Helmut, Dr., 8705 Zellingen, DE; Scholze,
Horst, Prof. Dr., 8700 Würzburg, DE

㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 15 20 956
DE-OS 23 57 184
DE-OS 21 55 281
GB 5 72 230

NOLL, W.: Chemie und Technologie der
Silicone 1968, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim,
S. 298-301;

㉛ Verfahren zur Herstellung von porösen Kieselsäureheteropolykondensaten und deren Verwendung als
Membranen oder Adsorbentien

DE 2758415 C2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäureheteropolykondensaten und ihre Verwendung als Membranen oder Adsorbentien zur Stofftrennung.

Zur Trennung von Stoffgemischen sind die verschiedensten Membranmaterialien und Adsorbentien bekannt, die im Hinblick auf ihre technische Einsatzfähigkeit und Wirtschaftlichkeit ständig verbessert werden. Bei der Aufbereitung von Abwässern ist es beispielsweise gelungen, durch Entwicklung asymmetrischer Membranen die für die technische Anwendung erforderliche Durchflußleistung zu erzielen. Andererseits bestehen in anderen Anwendungsbereichen noch offene Probleme; so sind z. B. bekannte Membranmaterialien, wie Celluloseacetat-Membranen, wenig temperatur- und druckbeständig und quellen in organischen Lösungsmitteln stark. Die geringe Temperatur-, Druck- und Lösungsmittelbeständigkeit hat zur Folge, daß sich die Porengröße im technischen Einsatz ständig ändert und dadurch zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen sowie kurzen Standzeiten der Membranen führen kann.

Auch Adsorbentien zur Reinigung von flüssigen oder gasförmigen Medien sind in großer Zahl bekannt; z. B. Aktivkohle und Oxide mit hoher spezifischer Oberfläche, wie Aluminiumoxid. Die Adsorption erfolgt bei diesen bekannten Adsorbentien jedoch in der Regel unspezifisch und wenig selektiv. Außerdem ist der Adsorptionsvorgang bei hohen Adsorptionsgraden oft nur schlecht reversibel; d. h. für die Desorption ist ein hoher Energieaufwand erforderlich.

Bekannte Adsorbentien und Membranen, deren Oberfläche chemisch modifiziert worden ist, haben daneben den Nachteil, daß sie in der Regel nur eine modifizierende Monoschicht an der Oberfläche aufweisen, so daß sie außerordentlich empfindlich gegen mechanische und chemische Einwirkung, z. B. hydrolytischen Angriff, sind.

Aus der GB-PS 5 72 230 ist es bekannt, Organosiliciumhalogenide und Siliciumhalogenide durch Hydrolyse und Polykondensation in harzartige Produkte zu überführen, die z. B. als elektrische Isolatoren Verwendung finden.

In der DE-AS 15 20 956 werden wasserlösliche Organooxysiloxane durch partielle Hydrolyse von Alkyltrimethoxysilanen und Tetraalkylorthosilikaten hergestellt.

Die DE-OS 21 55 281 und 23 57 184 betreffen die Herstellung von porösen Siliciumdioxiden, wobei man Tetraalkoxysilane oder Polyalkoxysiloxane gegebenenfalls zusammen mit Organoalkoxysilanen in heterogener Phase der hydrolytischen Polykondensation unterwirft.

Es wurde nun gefunden, daß durch hydrolytische Polykondensation in homogener Phase Kieselsäureheteropolykondensate erhalten werden, die sich hervorragend zur Herstellung von temperatur-, druck- und lösungsmittelbeständigen Membranen für die verschiedensten Trennprobleme eignen. Ein körniger oder ähnlicher Form können diese Kieselsäureheteropolykondensate als Adsorbentien selbst für hochspezifische Trennungen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist das im Hauptanspruch gekennzeichnete Verfahren zur Herstellung von porösen Kieselsäureheteropolykondensaten.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Kieselsäurehe-

teropolykondensate als Adsorbentien oder Membranen zur Stofftrennung.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kieselsäureheteropolykondensate enthalten, bezogen auf die entsprechenden Oxideinheiten im Heteroendkondensat,

50 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 60 bis 70 Gewichtsprozent, der Komponente (a),
20 bis 40 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 35 Gewichtsprozent, der Komponente (b),
0 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0 bis 8 Gewichtsprozent, der Komponente (c) und
0 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 0 bis 10 Gewichtsprozent, der Komponente (d).

Falls die Komponenten (c) oder (d) verwendet werden, beträgt ihr Mindestanteil üblicherweise 1, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent.

Die vorstehenden Mengenangaben beziehen sich auf die Zusammensetzung des Kieselsäureheteropolykondensats aus Oxidbausteinen; d. h. die Komponenten (a) bis (d) werden in Mengen eingesetzt, daß die durch Hydrolyse und Kondensation jeweils entstehende Oxideinheit bzw. das durch Hydrolyse entstehende Oxidäquivalent den angegebenen Gewichtsanteil (Gew.-%) im Endkondensat ausmacht. Die Menge von hydrolysierbaren Silanen der Formel $R_nSi(OR)_{4-n}$ errechnet sich z. B. auf Basis von Oxideinheiten der Formel $R_nSiO_{(4-n)/2}$, während z. B. für Metallalkoholate (d) der Formel MOR das Oxidäquivalent M_2O zugrunde gelegt wird.

Das Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten (a) bis (d) bestimmt neben den angewandten Kondensationsbedingungen die Eigenschaften der erhaltenen Kieselsäureheteropolykondensate und der daraus hergestellten Membranen und Adsorbentien. Es hat sich gezeigt, daß die hydrolysierbaren Kieselsäurederivate der Formel I in erster Linie für die spezifische Oberfläche und Porosität der Polykondensate, die substituierten Silane der Formel II für die mechanische Festigkeit (d. h. den inneren Zusammenhalt), die funktionellen Silane der Formel III für die Anzahl der reaktiven Koppelungsstellen und die Oxidkomponenten (d) für die mechanischen Eigenschaften der Polykondensate bzw. der daraus hergestellten Membranen und Adsorbentien verantwortlich sind. Von kritischer Bedeutung ist hierbei, daß die hydrolysierbaren Kieselsäurederivate der Formel I in einem Mengenanteil von mehr als 30 Gewichtsprozent verwendet werden, um die erforderliche Porosität der Kieselsäureheteropolykondensate zu gewährleisten.

Die Komponenten (a) und (b) sind insofern austauschbar, als z. B. anstelle eines Gemisches aus einem Orthokieselsäureester (a) und einem Dialkylsilan (b) eine äquivalente Menge eines entsprechenden Monoalkylsilans, z. B. $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)_3$ oder $(CH_3)_3SiCl_3$, verwendet werden kann.

Bei der Definition der Ausgangsverbindungen der Formel I bis III können mehrere Reste R, R', R'', R''' bzw. Y jeweils die gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

Die Alkylreste bedeuten z. B. geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und n-Hexyl.

Die Arylreste enthalten z. B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Phenyl, Naphthyl, wobei Phenyl be-

vorzugt ist.

Die Alkenylreste sind z. B. geradkettige oder verzweigte Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste. Spezielle Beispiele sind Vinyl und Allyl.

Die Alkyl-, Alkoxy-, Alkylamino- und Aralkylreste leiten sich z. B. von den vorstehend genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Ethylen, Trimethylen, Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek- und tert.-Butoxy, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyl und Toly.

Der Ausdruck "nieder" bezieht sich auf Reste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 und insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituenten tragen, z. B. Halogenatome, nieder-Alkyl-, Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppen.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt und Chlor besonders bevorzugt.

Bei der Komponente (c) hat n vorzugsweise den Wert 2 oder 3 und insbesondere den Wert 3.

Beispiele für geeignete Ausgangssilane der Formel I sind $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, SiCl_4 und HSiCl_3 .

Beispiele für geeignete Ausgangssignale der Formel II sind $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$.

Beispiele für geeignete Ausgangssilane der Formel III sind $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$.

Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Als Ausgangskomponenten (d) werden im Reaktionsmedium löslich schwerflüchtige Oxide oder schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Diese Verbindungen reagieren mit den übrigen Komponenten (a) bis (c) und ermöglichen dadurch eine Modifikation der chemischen und mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Kieselsäureheteropolykondensate und der daraus hergestellten Membranen und Adsorbentien.

Die Komponente (d) leitet sich von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Pb, P, As, Ti, Zr und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, B, Al und P besonders bevorzugt sind.

Schwerflüchtige Oxide sind Na_2O , K_2O , CaO , B_2O_3 , As_2O_3 und P_2O_5 .

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindung sind z. B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester, Halogenide und Salze. Ferner eignen sich Hydroxide, wie NaOH , KOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$, und Alkoxide, wie NaOR , KOR , $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, oder $\text{Ti}(\text{OR})_4$, wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z. B. Acetate, basische Acetate, Formiate, Nitrate und Halogenide, wie basisches Bleiacetat.

Zur Herstellung der Kieselsäureheteropolykondensate werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mengenverhältnis unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst in einem organischen Lösungsmittel vermischt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, Amide, wie Dimethylfor-

amid, und deren Gemische.

Gleichzeitig oder anschließend wird mindestens die Wassermenge zugegeben, die zur hydrolytischen Spaltung der vorhandenen hydrolysisbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlich ist. Unter "hydrolysisbaren Gruppen" werden hierbei solche Gruppen verstanden, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen hydrolysisbar sind, d. h. $\text{Si}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{Halogen}$, Metall-O-Alkyl und ähnliche Gruppen.

Die Polykondensation erfolgt gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, z. B. einer Protonen oder Hydroxylionen abspaltenden Verbindung oder eines Amins. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Wasser, Säuren, vorzugsweise flüchtige Säuren, wie Salzsäure oder Essigsäure, anorganische Basen, wie Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, oder niedere Alkylamine, wie Triethylamin, wobei Wasser und Säuren bevorzugt sind. Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von bis zu 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt.

Die Polykondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis $+130^\circ\text{C}$, vorzugsweise 0 bis 65°C und insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur etc. Bei sauren Katalysatoren werden kürzere Kondensationszeiten angewandt.

Die Polykondensation kann bei Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Die Vorkondensation kann gegebenenfalls unter Luftausschluß bei Rückflußtemperatur erfolgen.

Nach beendeter Kondensation kann man das entstandene Gel vorsichtig entwässern und das Lösungsmittel abdampfen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise im Luftstrom bei Raumtemperatur. Im Anschluß daran wird gegebenenfalls noch eine mehrere Minuten bis Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 1 Stunde, dauernde Wärmebehandlung bei 100 bis 160°C , vorzugsweise 110 bis 130°C , durchgeführt. Bei der Trocknung und der anschließenden Wärmebehandlung kann man gegebenenfalls unter vermindertem Druck, z. B. unter Hochvakuum, arbeiten.

Die erhaltenen Kieselsäureheteropolykondensate bzw. die daraus hergestellten Membranen und Adsorbentien können ferner einer Nachbehandlung mit Wasser oder Wasserdampf unterzogen werden. Beispielsweise kann man Wasser bzw. Wasserdampf von 4 bis 150°C z. B. 2 bis 30 Minuten einwirken lassen. Als besonders vorteilhaft hat sich eine 10 - bis 20 minütige Nachbehandlung mit siedendem Wasser erwiesen. Im Anschluß daran wird vorzugsweise die vorstehend beschriebene Wärmebehandlung durchgeführt bzw. wiederholt.

Zur Herstellung von Membranen kann man z. B. die in kompakten Blöcken anfallenden Kieselsäureheteropolykondensate sehr gut zu dünnen Scheiben schneiden, die dann direkt oder nach vorherigem Schleifen als Membranen eingesetzt werden können. Ein anderes Verfahren besteht darin, eine Lösung des Kieselsäureheteropolykondensats auf eine plane Platte, z. B. aus Polyethylen, oder auf eine Quecksilberoberfläche zu gießen und das Lösungsmittel verdunsten zu lassen. Hierbei bleibt auf der Oberfläche ein dünner Membranfilm zurück. Bei Verwendung von Vorkondensaten können neben dem Gießverfahren z. B. auch Aufstreichen und Sprühmethoden angewandt werden.

Die Herstellung von asymmetrischen Membranen ge-

lingt z. B. dadurch, daß man ein nicht vollständig vernetztes, d. h. mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge hergestelltes Vorkondensat auf eine Wasseroberfläche gießt. Hierbei bildet sich an der Wasseroberfläche eine relativ feinporöse Kondensathaut, die für die Trennwirkung der Membran maßgebend ist, während die übrige Kieselsäureheteropolykondensat-Matrix nach der Auskondensation eine relativ grobporöse Stüttschicht darstellt.

Die Kieselsäureheteropolykondensate können auch zu Fäden, Hohlfasern, Röhren oder Schläuchen gezogen oder auf andere Weise verarbeitet und in dieser Form als Membranen eingesetzt werden. Weitere Verfahren zur Herstellung von Membranen sind bei S. Hwang u. K. Kammermeyer, "Techniques of Chemistry", Vol. VII, J. Wiley and Sons, New York (1975) beschrieben.

Die Membranen weisen z. B. Dicken von 50 bis 1000 µm auf. Sie sind daher nicht selbsttragend und müssen auf geeignete Weise gestützt werden, z. B. durch poröse oder netzartige Stützmaterialien aus Glas, Metall, Kunststoffen, Keramikstoffen oder textilen Geweben. Die Membranen werden hierbei z. B. mit Hilfe eines Rahmens auf das Stützmaterial aufgespannt und an den Rändern mit Silicongummi oder auf andere Weise abgedichtet. Membranen dieser Art können auch für die Ultrafiltration bei Drücken von 1 bis 50 bar eingesetzt werden.

Falls die Kieselsäureheteropolykondensate bei der Kondensation in körniger Form anfallen, trocknet man sie, führt gegebenenfalls die vorstehend beschriebene Nachbehandlung mit Wasser oder Wasserdampf und/oder eine Wärmebehandlung durch und kann sie dann direkt als Adsorbentien verwenden. Selbstverständlich können aus kompakten Kondensationsprodukte ebenfalls auf übliche Weise Adsorbentien in körniger oder sonstiger Form hergestellt werden. Ein spezielles Verfahren zur Herstellung geeigneter Körnungen besteht darin, ein noch viskoses Vorkondensat in ein geeignetes Lösungsmittel zu gießen und auf diese Weise eine Perlung durchzuführen. Gegebenenfalls kann man die aus den Kieselsäureheteropolykondensaten bestehenden Adsorbentien in Kombination mit üblichen Trägerstoffen und/oder bekannten Adsorptionsmitteln einsetzen.

Die Kieselsäureheteropolykondensate weisen im allgemeinen eine Porosität von 15 bis 35%, einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,5 bis 2 nm (5 bis 20 Å) und eine BET-Oberfläche von 40 bis 1200 m²/g auf. Diese Größen werden nach den bei S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors; Vol. I, Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton (1945), beschriebenen Methoden bestimmt.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die Kieselsäureheteropolykondensate hervorragend als Membranen und Adsorbentien zur Stofftrennung in flüssigen und gasförmigen Medien, vorzugsweise flüssigen Medien und insbesondere wäßrigen Medien. Beispielsweise zeigen die erfindungsgemäßen Membranen bei technisch brauchbaren Durchlaufraten ein Rückhaltevermögen für Kupfersulfat in wäßriger Lösung von mehr als 99%. Gleich gute Ergebnisse werden mit wäßrigen Fluoresceinlösungen erzielt.

Die Membranen eignen sich allgemein zum Rückhalten von ionischen oder molekularen Verbindungen, z. B. von Salzen, Säuren, Basen oder großen organischen Molekülen. Die Trennwirkung hängt dabei einerseits ab von dem Verhältnis des wirksamen Porendurchmessers der Membran zum Durchmesser der rückzuhaltenden Substanz oder Verbindung und andererseits von den

funktionellen Gruppen des Membran-Kieselsäureheteropolykondensats. Je nach der Art der rückzuhaltenden Substanz verwendet man Kieselsäureheteropolykondensate aus Ausgangssilanen mit hydrophilen oder hydrophoben, sauren oder basischen etc. Substituenten. Soll eine hydrophile Verbindung rückgehalten werden, so weisen die Ausgangssilane (b) und gegebenenfalls (c) vorwiegend hydrophobe Substituenten auf, z. B. Aryl- und Alkylreste. Soll andererseits eine hydrophobe Verbindung rückgehalten werden, verwendete man vorzugsweise Ausgangssilane mit hydrophilen Substituenten, z. B. Hydroxy-, Ester- oder Säureresten. In einer besonderen Ausführungsform kann man die erfindungsgemäßen Membranen als Ionenaustauschermembranen einsetzen, indem man entweder geeignet substituierte Ausgangssilane einsetzt oder die Kieselsäureheteropolykondensate bzw. Membranen auf die nachstehend beschriebene Weise mit Derivatisierungsmitteln modifiziert, so daß sie für den Ionenaustausch geeignete Gruppen aufweisen, z. B. tertiäre oder quartäre Aminogruppen, phenolische Hydroxylgruppen oder aliphatische oder aromatische $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{COO}^-$ -Gruppen.

Die Adsorbentien der Erfindung eignen sich zum Reinigen von Abwässern, insbesondere zur Abtrennung von umweltbelastenden Problemstoffen, wie Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, chlorierten Kohlenwasserstoffen, kondensierten Aromaten, Alkoholen und Phenolen aus verdünnten wäßrigen Lösungen. Ferner können mit ihrer Hilfe z. B. Produkte von chemischen oder biochemischen Syntheseverfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert oder Produktgemische getrennt werden. Die Adsorption kann hierbei kontinuierlich oder diskontinuierlich z. B. in Kesseln oder Säulen durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Adsorbentien besteht darin, daß die adsorbierten Stoffe leicht und billig, z. B. mit Wasser, Heißwasser, Wasserdampf oder verdünnten Säuren desorbiert werden können.

Die Membranen und Adsorbentien der Erfindung zeichnen sich allgemein durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. In Abhängigkeit von den jeweiligen funktionellen Gruppen der Ausgangskomponente (c) verhalten sich die Kieselsäureheteropolykondensate bis zu Temperaturen von 300 bis 400°C stabil. Ferner besitzen die Membranen und Adsorbentien ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln, so daß sie z. B. im Gegensatz zu bekannten Celluloseacetat-Membranen ihre Porengröße im Laufe der Zeit nicht ändern. Auch hat die ausgezeichnete Druckbeständigkeit der erfindungsgemäßen Membranen und Adsorbentien zur Folge, daß sich die Poren selbst bei hohen Drücken nicht schließen, was insbesondere bei der Ultrafiltration die Anwendung höherer Drücke erlaubt.

Im Gegensatz zu bekannten oberflächenmodifizierten Kieselgelen und porösen Gläsern stellen die Membranen und Adsorbentien der Erfindung homogene Produkte mit statistisch verteilten funktionellen Bausteinen dar. Selbst bei einer mechanischen Abnutzung der Oberfläche während des technischen Einsatzes bleiben die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kondensationsoberfläche erhalten, so daß bei voller Funktionstüchtigkeit verlängerte Standzeiten möglich sind.

Die Kieselsäureheteropolykondensate ermöglichen aufgrund ihrer Eigenschaft als Mehrkomponentensysteme eine beliebige Anpassung an spezifischen Problemstellungen. Durch geeignete Wahl der Ausgangskompo-

nenten und deren Mengenverhältnisse können beliebige Eigenschaftskombinationen z. B. im Hinblick auf die chemische und thermische Beständigkeit, die mechanischen und die Adsorptionseigenschaften, erzielt werden.

In diesem Zusammenhang kann es vorteilhaft sein, die funktionellen Gruppen der Kieselsäureheteropolykondensate bzw. der daraus hergestellten Membranen oder Adsorbentien nach üblichen Methoden der organischen Chemie zu modifizieren. Je nach der Reaktivität der zu adsorbierenden oder rückzuhaltenden Verbindung bzw. Substanzen kann man das Kieselsäureheteropolykondensat derivatisieren und/oder eine andere Verbindung ankoppeln. Geeignete Derivatisierungsmittel sind z. B. Amine, Carbonsäure, Säurechloride, Thiocarbamate, Thiocarbaminsäurechlorid, Diazoverbindungen, Ester, Sulfide etc. Die Modifizierung eines γ -Aminopropylgruppen enthaltenden Polykondensats kann z. B. derart erfolgen, daß man das Polykondensat 30 bis 60 Minuten bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen 2,5%igen Glutaraldehydlösung behandelt. Das Diazoderivat kann z. B. durch Umsetzen mit p-Nitrobenzoylchlorid, Reduktion der Nitrogruppe zum Amin oder Diazotierung mit Salpetriger Säure hergestellt werden. Wenn das Kieselsäureheteropolykondensat durch Verwendung geeigneter funktioneller Silane bereits Anilinogruppen enthält, kann sofort mit Salpetriger Säure diazotiert werden. Durch Umsetzen von Aminogruppen des Kieselsäureheteropolykondensats mit Thiophosgen gelangt man zum Isothiocyanoderivat.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

0,80 g Tetramethoxysilan und 0,60 g Diphenyldichlorsilan werden in 25 ml Methanol gegeben, hierauf mit 0,45 g Borsäuretributylester und schließlich mit 0,50 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt in einer geschlossenen Polypropylen- oder Glasdose. Nach 24 Stunden erhält man ein klares Gel, das bei Raumtemperatur im Luftstrom getrocknet wird. Nach dem Trocknen entsteht eine flexible, klare, leicht opake Masse. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET ergibt einen Wert von ca. 300 m²/g.

Beispiel 2

1,85 g Tetramethoxysilan und 0,37 g Trimethylchlorsilan werden in 10 ml Methanol gegeben und mit 1,00 g Wasser versetzt. Die Auskondensation erfolgt wie in Beispiel 1. Nach dem Trocknen an der Luft wird die Masse noch 1 Stunde bei 120°C im Hochvakuum wärmebehandelt. Hierbei entstehen opake Körner mit einer spezifischen Oberfläche von 490 m²/g. Eine Bestimmung des durchschnittlichen Porendurchmessers anhand der Wasseradsorptionsisotherme ergibt einen Wert von ca. 0,7 nm.

Beispiel 3

17,40 g Tetramethoxysilan und 2,95 g Trimethylchlorsilan werden in 80 ml Methanol gegeben, hierauf mit 1,31 g Diphenyldichlorsilan und schließlich mit 5,00 g Wasser versetzt. Die Kondensation des Gemisches erfolgt in einem geschlossenen Gefäß. Nach 5 Stunden erhält man ein Gel, das beim Trocknen im Luftstrom eine weiße, körnige, leicht opake Masse ergibt. Die Wasseradsorptionsisotherme weist auf Mikroporosität hin. Die Gesamtporosität errechnet sich zu 20%. Als

durchschnittlicher Porendurchmesser werden ca. 1 nm ermittelt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergibt einen Wert von 350 m²/g.

Beispiel 4

4,20 g Tetramethoxysilan und 0,70 g Dimethyldihydroxysilan werden in 20 ml Methanol gegeben und hierauf mit 0,50 g Wasser versetzt. Die Auskondensation wird in einer Polyethylenform durchgeführt, indem man eine etwa 0,5–1 mm dicke Flüssigkeitsschicht in die Form einfüllt. Bei der Kondensation entsteht ein mäßig elastischer dünner Film mit einer spezifischen Oberfläche von 830 m²/g, einer Gesamtporosität von ca. 30% und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,5 nm.

Beispiel 5

9,00 g Tetramethoxysilan und 0,46 g Dimethyldihydroxysilan werden in 50 ml Methanol gegeben, hierauf mit 3,90 g einer 5%igen Methanollösung von Natriumethylat und mit 2,00 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt in einem geschlossenen Gefäß. Nach dem Trocknen in einem Luftstrom erhält man ein glasiges, hartes Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von 40 m²/g.

Beispiel 6

4,67 g Tetraethoxysilan und 0,61 g Trimethylchlorsilan werden in 20 ml Methanol gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß. Hierbei entsteht ein glasiges, elastisches Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von 570 m²/g.

Beispiel 7

4,67 g Tetraethoxysilan und 0,61 g Trimethylchlorsilan werden in 20 ml Isobutanol gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Produktes erfolgt in einem geschlossenen Gefäß. Hierbei entsteht ein glasiges elastisches Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von 390 m²/g.

Beispiel 8

2,06 g Tetramethoxysilan, 2,06 g Dimethyldichlorsilan und 0,31 g Diphenyldichlorsilan werden in 4 ml Methanol gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur. Hierbei entsteht eine opake elastische Masse mit hoher spezifischer Oberfläche, die sich leicht zu dünnen Membranen schneiden läßt.

Beispiel 9

2,06 g Tetramethoxysilan, 0,52 g Dimethyldichlorsilan und 0,43 g Trimethylchlorsilan werden in ein Lösungsmittelgemisch aus 8,00 g Methanol und 10,00 g Aceton gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur. Hierbei entsteht ein opakes poröses Produkt, das sich leicht zu dünnen Membranen schneiden läßt.

3,04 g Tetramethoxysilan und 1,50 g Dimethyldiethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegen, worauf man die Lösung in dünner Schicht (ca. 1 mm) in eine Polyethylenform gießt und an der Luft bei Raumtemperatur auskondensiert. Hierbei entstehen dünne, poröse, mäßig elastische Filme, die eine spezifische Oberfläche von ca. 500 m²/g aufweisen.

Beispiel 11

3,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,20 g γ -Aminopropyltriethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben, worauf man die Lösung wie in Beispiel 10 in eine offene Polyethylenform gießt und an der Luft auskondensiert. Es entsteht ein dünner, poröser Film, der eine für Membranen geeignete Porosität aufweist.

Beispiel 12

3,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,30 g γ -Cyanopropyltrimethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben und hierauf mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation kann entweder wie in Beispiel 10 in einer Polyethylenform zu dünnen Membranen oder in Kunststoffbehältern zu körnigen Produkten erfolgen, die als Adsorbentien verwendbar sind.

Beispiel 13

3,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,10 g γ -Carbethoxypentyltrimethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben, hierauf mit 1,10 g Wasser versetzt und dann wie in Beispiel 12 weiterverarbeitet. Bei der Auskondensation in einer Polyethylenform entstehen als Membranen geeignete dünne Filme, während bei der Auskondensation in Kunststoffbehältern als Adsorbentien geeignete körnige Produkte erhalten werden.

Beispiel 14

43,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,15 g γ -Brompropyltriethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben und mit 1,10 ml Wasser versetzt. Bei der Auskondensation in einer Polyethylenform entstehen als Membranen geeignete dünne Filme, während bei der Auskondensation in Kunststoffbehältern als Adsorbentien geeignete körnige Produkte erhalten werden.

Beispiel 15

3,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,10 g Carboxypropyltriethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation erfolgt innerhalb 24 Stunden in einem geschlossenen Kunststoffgefäß. Das entstandene Gel wird im Luftstrom getrocknet, gekörnt und 6 Stunden bei 120°C im Hochvakuum wärmebehandelt. Das erhaltene Kondensat eignet sich als Adsorbens für basische Produkte aus wäßrigen oder alkoholischen Medien.

3,04 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 20,00 g einer 1%igen Isobutanollösung von Aluminiumtriisobutylat werden in 20,00 g Methanol gegeben und mit 1,10 g Wasser versetzt. Die Auskondensation des Gemisches erfolgt in einem geschlossenen Kunststoffgefäß. Nach 24 Stunden erhält man ein Gel, das nach dem Trocknen an der Luft für Adsorptionszwecke eingesetzt werden kann.

Anwendungsbeispiel 1

3,70 g Tetramethoxysilan und 0,74 g Trimethylchlorsilan werden in 20 ml absolutem Methanol p.a. gelöst, mit 2,00 g Wasser versetzt und in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden zu einem kompakten Gelblock auskondensiert. Das Gel wird in einem Luftstrom mit einem kompakten Block getrocknet.

Aus diesem werden mit einer Diamantscheibe Platten von 2 cm Durchmesser und 0,5 mm Dicke herausgeschnitten und in eine Membrantestapparatur eingebaut. Die Testapparatur besteht aus einem Flüssigkeitskreislauf, in dem eine Zahnradschleife, ein Manometer, ein Drosselventil und die eigentliche Membran-Prüfvorrichtung angeordnet sind. Die zu behandelnde Flüssigkeit wird dem Flüssigkeitskreislauf aus einem Vorratsgefäß zugeführt. Die Membran-Prüfvorrichtung besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit einem Einlaß und einem Auslaß für die zu behandelnde Flüssigkeit. Am unteren Ende des Gefäßes nahe der Einlaßöffnung ist eine poröse Glasplatte angeordnet, die als Unterlage für die zu prüfende Membran dient. Die Membran ist auf der porösen Glasplatte mit Silicongummi nach außen abgedichtet. Die Trenneigenschaften der Membran werden bei einem Druck von 3 bar bei tangentialer Anströmung geprüft, wobei mit der Zahnradschleife eine Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml/min erzeugt wird. Die durch die Membran tretende Flüssigkeit läuft am unteren Ende der Prüfvorrichtung ab und wird in einem geeigneten Gefäß aufgefangen.

Bei Verwendung einer 2%igen wäßrigen Kupfersulfatlösung als Testlösung erzielt man bei einer Durchflußrate von 2 l/m² · h eine Trennwirkung von >99%; d. h. das Kupfersulfat wird praktisch vollständig aus der wäßrigen Lösung abgetrennt.

Anwendungsbeispiel 2

2,10 g Tetramethoxysilan und 0,35 g Dimethyldiethoxysilan werden in 10 ml Methanol gelöst, mit 0,50 g Wasser versetzt und bei 25°C in einem verschlossenen Polyethylengefäß auskondensiert. Die Flüssigkeitsschicht wird hierbei so eingestellt, daß die Dicke des entstehenden Films ca. 0,1 mm beträgt. Nach der Gelbildung wird die Schicht 48 Stunden an der Luft getrocknet. Es entsteht ein scheibenförmiger Körper von ca. 2 cm Durchmesser, der in der Testapparatur von Anwendungsbeispiel 1 auf seine Trenneigenschaften geprüft wird.

Bei Verwendung einer 1%igen Methanollösung von Fluorescein wird bei einer Durchflußrate des Permeats von 14 l/m² · h eine Trennwirkung von >99% erzielt.

Anwendungsbeispiel 3

9,31 g Tetraethoxysilan und 1,22 g Trimethylchlorsil-

lan werden in 40 ml Isobutanol gelöst, mit 2,20 g Wasser versetzt und 12 Stunden bei 50°C in einem geschlossenen Gefäß auskondensiert. Es entsteht ein stückiges glasiges Produkt, das 1 Stunde in 1 l Wasser ausgekocht und dann 6 Stunden bei 120°C im Hochvakuum getrocknet wird. Das Produkt weist eine spezifische Oberfläche von 390 m²/g auf.

300 mg des körnigen Produktes werden zu 7 ml einer 0,1%igen Lösung von Methanol in Wasser gegeben und 15 Minuten stehengelassen.

Die quantitative Bestimmung des adsorbierten Methanols ergibt eine außerordentlich hohe Adsorptionsrate von 20% der eingesetzten Alkoholmenge.

Anwendungsbeispiel 4

6,00 g Tetramethoxysilan, 1,50 g Dimethyldiethoxysilan und 0,20 g γ -Aminopropyltriethoxysilan werden in 40 ml Methanol gegeben, mit 4,40 g Wasser versetzt und 24 Stunden in einer geschlossenen Form auskondensiert. Das erhaltene Gel wird 6 Stunden bei Raumtemperatur in einem Luftstrom getrocknet und dann weitere 6 Stunden bei 150°C im Hochvakuum behandelt. Anschließend zerkleinert man die auf eine Korngröße von 0,2 bis 0,5 mm.

300 ml des erhaltenen Produktes werden zu 7 ml einer 0,03%igen wäßrigen Milchsäurelösung gegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen. Die quantitative Bestimmung der adsorbierten Milchsäuremenge ergibt eine außerordentlich hohe Adsorptionsrate von 70% der eingesetzten Säuremenge.

Anwendungsbeispiel 5

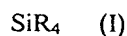
2,5 g der in Anwendungsbeispiel 4 hergestellten Masse werden in eine Adsorptionssäule von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser gefüllt. Durch die Säule wird eine Lösung von 3,5 g Milchsäure in 35 ml Wasser geleitet. Im Eluat ist die Milchsäurekonzentration unterhalb der Nachweisgrenze; d. h. die Adsorptionsrate beträgt mehr als 99,9%.

Durch 15minütige Behandlung mit siedendem Wasser werden 90% der adsorbierten Milchsäure wieder desorbiert. Diese leichte Regenerierbarkeit des Adsorbens stellt einen großen Vorteil gegenüber vergleichbaren Adsorbentien (Aktivkohle) dar, die bei der Regeneration einen wesentlich höheren Energieaufwand erfordern.

Patentansprüche

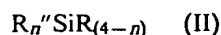
1. Verfahren zur Herstellung von porösen Kiesel-säureheteropolykondensaten durch Hydrolyse und Copolykondensation von

a) 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf entsprechende SiO_{4/2}-Einheiten im Heteroendkondensat, mindestens eines Kiesel-säurederivats der allgemeinen Formel I



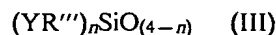
in welcher R H, Halogen, Alkoxy oder -NR'₂ (R' = H und/oder C₁₋₆-Alkyl) bedeutet, jedoch nicht alle Reste R gleichzeitig H sind,

b) 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf entsprechende R_n'SiO_{(4-n)/2}-Einheiten im Heteroendkondensat, mindestens eines substituierten Silans der allgemeinen Formel II



in welcher R die vorstehende Bedeutung hat, R' Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

c) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf entsprechende (YR''')_nSiO_{(4-n)/2}-Einheiten im Heteroendkondensat, eines funktionellen Silans der allgemeinen Formel III



in welcher R und n vorstehende Bedeutung haben, R''' Alkylen, Phenylen, Alkylphenylen oder Alkylenphenylen bedeutet, Y Halogen, eine gegebenenfalls substituierte Amino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy, Hydroxy-, Mercapto, Cyano-, Hydroxyphenyl-, Diazo-, Carboxyalkylester-, Sulfonsäure-(-SO₃H) oder Phosphorsäuregruppe (-PO₃H₂) bedeutet, wobei R Alkoxy ist, wenn Y ein Amino- oder Anilinorest ist, und/oder

d) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf entsprechende Oxideinheiten im Heteroendkondensat, an im Reaktionsmedium löslichen schwerflüchtigen Oxiden aus der Gruppe Na₂O, K₂O, CaO, B₂O₃, As₂O₃ und P₂O₅ oder ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines Elementes aus der Gruppe Na, K, Mg, Ca, B, Al, Pb, P, As, Ti, Zr und/oder V,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) gemäß Formel (I) und (II) sowie gegebenenfalls die Komponenten (c) und/oder (d) gemäß Formel (III) und die angegebenen Oxide oder Oxid bildenden Verbindungen in dem entsprechenden Mengenverhältnis, welches das Heteroendkondensat an resultierenden Oxid-Einheiten aufweisen soll, in einem organischen Lösungsmittel löst und mischt, gleichzeitig oder anschließend die so hergestellte Lösung in einer Stufe in Gegenwart mindestens der zur hydrolytischen Spaltung der vorhandenen hydrolysierbaren, am Si-Atom gebundenen Reste R stöchiometrischen erforderlichen Menge Wassers, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, unter sonst üblichen Bedingungen zu einem Gel vollständig auskondensiert läßt und nach beendeter Kondensation das entstandene Gel, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, auf bekannte Weise trocknet, wobei das Lösungsmittel und Wasser aus den mittlere Durchmesser von 0,5 bis 2 nm aufweisenden Poren entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen der Komponente (d) anorganische Säuren, deren Ester, Halogenide oder Salze, Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Metallsalze der angegebenen Elemente verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das getrocknete Heteroendkondensat mit Wasser bzw. Wasserdampf nachbehandelt und/oder bei erhöhter Temperatur wärmebehandelt.

4. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Kiesel-säureheteropolykondensate als Adsorbentien oder Membranen zur Stofftrennung.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



URKUNDE

über die Erteilung des

Patents

Nr. 27 58 415

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von porösen
Kieselsäureheteropolykondensaten und deren Verwendung als
Membranen oder Adsorbentien

Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten
Forschung eV, 8000 München, DE

Erfinder:

Schmidt, Helmut, Dr., 8705 Zellingen, DE; Scholze, Horst,
Prof. Dr., 8700 Würzburg, DE

Tag der Anmeldung: 28.12.1977

München, den **16.08.1990**

Der Präsident des Deutschen Patentamts



Dr. Häußer